

51

Int. Cl. 2:

C 09 B 47/08

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 09 D 17/00

C 09 D 11/02

DEUTSCHES PATENTAMT



Geistiges Eigentum

DE 27 39 775 A 1

11

Offenlegungsschrift 27 39 775

21

Aktenzeichen:

P 27 39 775.7

22

Anmeldetag:

3. 9. 77

23

Offenlegungstag:

8. 3. 78

20

Unionspriorität:

22 23 21

8. 9. 76 Italien 26969 A-76

24

Bezeichnung:

**Insbesondere zur Formulierung von Lösungsmitteldruckfarben
geeignete Präparate und Verfahren zu deren Herstellung**

71

Anmelder:

Aziende Colori Nazionali Affini ACNA S.p.A., Mailand (Italien)

72

Vertreter:

**Beil, W., Dipl.-Chem. Dr.jur.; Wolff, H.J., Dipl.-Chem. Dr.jur.;
Beil, H.Chr., Dr.jur.; Rechtsanwälte, 6000 Frankfurt**

73

Erfinder:

Osti, Alberto, Mailand; Zenni, Attilio, Ferrara (Italien)

BEST AVAILABLE COPY

DE 27 39 775 A 1

Patentansprüche:

1. Präparate auf Basis von Phthalocyaninpigmenten, die insbesondere zur Formulierung von Lösungsmitteldruckfarben geeignet sind, dadurch gekennzeichnet, daß sie 5 bis 15 Gew.-% eines Addukts enthalten, das durch Kondensation eines Mono- oder Disulfonsäurederivates von Kupferphthalocyanin und/oder dessen Monochlorderivates mit einer Polyaminoamido- oder Polyaminoverbindung erhalten wurde, mit einem Aminindex von 100 bis 800 mg KOH pro g des Aminoproduktes.
2. Präparate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyaminoamido- oder Polyaminoverbindung aliphatisch ist.
3. Verfahren zur Herstellung der Präparate gemäß Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Kupferphthalocyanin und/oder Kupfermonochlor-phthalocyanin unter Rühren bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis zu 100°C und einem pH-Wert von 3,5 bis 5,5 mit dem Addukt vermischt, welches durch Kondensation eines Mono- oder Disulfonsäurederivates von Kupferphthalocyanin und/oder dessen Monochlorderivates mit einer Polyaminoamido- oder Polyaminoverbindung erhalten wurde, welche reaktionsfähige Aminogruppen in einem solchen prozentualen Anteil enthält, daß ein Aminindex von 100 bis 800 mg KOH pro g Aminoprodukt erhalten wird.
4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die der Endbehandlung unterworfenen Phthalocyanine Kupferphthalocyanin in α - oder β -Form, Kupfermonochlor-phthalocyanin oder Gemische derselben sind.

809810/0959

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des Adduktes zwischen Phthalocyaninmono- oder -disulfonsäure und der Aminoverbindung bezüglich des Phthalocyaninpigment-Endpräparates 6 bis 12 Gew.-% beträgt.
-

- 3 -

02. Sep. 1977

2739775

BEIL, WOLFF & BEIL
RECHTSANWÄLTE
ADELONSTRASSE 58
6230 FRANKFURT AM MAIN 80

Unsere Nr. 21 259

F/La

Aziende Colori Nazionali Affini - ACNA S.p.A.
Mailand / Italien

Insbesondere zur Formulierung von Lösungsmitteldruckfarben
geeignete Präparate und Verfahren zu deren Herstellung

809810/0959

Vorliegende Erfindung betrifft die in den Ansprüchen wiedergegebenen Gegenstände.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Phthalocyanin-pigmente herzustellen, welche verbesserte Eigenschaften hinsichtlich des Glanzes, der Durchlässigkeit und Fließfähigkeit aufweisen, wenn sie in Lösungsmitteldruckfarben (solvent inks) verwendet werden.

Die hochwirksamen organischen Pigmente werden oft auf Anwendungsgebieten benutzt, welche besondere Eigenschaften hinsichtlich des Glanzes und der Transparenz des pigmentierten Filmes erfordern; derartige Eigenschaften sind insbesondere auf dem Gebiet der Gummidruckfarben (flexographic inks) auf Basis von Nitrocellulose und synthetischen Nitroverbindungen erwünscht. Es sollte hierbei ferner berücksichtigt werden, daß aus evidenten wirtschaftlichen Gründen die Einverleibung des Pigmentes in das Vehikel in höchstmöglicher Konzentration erfolgen soll, in Übereinstimmung mit den rheologischen Eigenschaften der so erhaltenen Druckfarbe.

Infolgedessen sind Pigmente, welche auch bei hohen Konzentrationen den Erhalt von fließfähigen Druckfarben ermöglichen, besonders brauchbar.

Die vorliegende Erfindung ermöglicht die Verbesserung gerade dieser wichtigen Eigenschaften von Phthalocyaninpigmenten.

Bekannt ist die Verwendung von Aminen verschiedener Arten in Pigmentzusammensetzungen auf Basis von Sulfonsäurederivaten des Phthalocyanins (vgl. US-PS 2 187 816 sowie GB-PSn

2739775

1 376 247 und 1 170 895). Es wurde jedoch überraschenderweise gefunden, daß es möglich ist, eine beträchtliche Verbesserung der Eigenschaften von Phthalocyaninpigmenten zu erreichen, wenn man als Zusätze zu den Pigmentzusammensetzungen Polyamide oder Polyamine, vorzugsweise aliphatische, verwendet.

Die bei der vorliegenden Erfindung in Betracht gezogenen Pigmentzusammensetzungen bestehen im wesentlichen aus Kupferphthalocyaninen in der in α - oder β -Stellung sulfonierten Form, oder aus Kupfermonochlor-phthalocyanin oder Gemischen derselben in verschiedenen Verhältnissen.

Die erfindungsgemäße Formulierung weist einen Gehalt an dem Addukt im Bereich von 5 bis 15, vorzugsweise 6 bis 12 % auf, ~~welches durch Versalzen des Sulfonsäurederivates von Kupferphthalocyanin (oder von Kupfer-monochlor-phthalocyanin) mit einer Polyaminoamido- oder Polyaminoverbindung erhalten wurde,~~ welche reaktionsfähige Aminogruppen, ^{d.h. solche} /die zumindest ein freies, und infolgedessen versalzbares, Wasserstoffatom aufweisen, enthalten.

Das Sulfonsäurederivat des Phthalocyanins kann eine Anzahl von Gruppen $-SO_3H$ aufweisen, welche, pro Mol Phthalocyanin, zwischen 1 und 2 schwankt. Bezogen auf die Gesamtzusammensetzung beträgt ihr Prozentsatz 3 bis 12 %.

Die Polyaminoamido- oder Polyaminoverbindung enthält reaktionsfähige Polyaminogruppen in solch' einem Anteil, daß der Aminindex zwischen 100 und 800 mg KOH pro g des Produktes beträgt.

809810/0959

Beispiele für derartige Verbindungen, welche vorteilhafterweise bei den Pigmentformulierungen der nachfolgenden Beispiele benutzt werden können, sind folgende:

Ein Polyaminoimidazolin mit einem Aminindex von 425 bis 450 (Handelsprodukt "Genamid (GMI) 250" der General Mills Inc., USA; Vertrieb in Europa durch die Firma Schering S.p.A.);

ein Polyaminoimidazolin mit einem Aminindex von 350 bis 400 (Handelsprodukt "Genamid (GMI) 370" der General Mills Inc., USA);

ein Polyaminoamid mit einem Aminindex von 580 bis 620 (Handelsprodukt "Genamid (GMI) 2000" der General Mills Inc., USA);

ein Polyamin der Formel $H_2N(CH_2)_3NHC_{18}H_{37}$ (Handelsprodukt "Duomeen T", vertrieben durch die AKZO-Chemie); sowie

Wolfamid Nr. 3 und Wolfamid Nr. 4 (Handelsprodukte der Firma Schering A.G., Berlin).

Das die Sulfonsäuregruppen im gewünschten Prozentsatz enthaltende Phthalocyaningemisch kann nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden, und zwar durch

- a) partielle Sulfonierung von Phthalocyanin unter Erhalt eines Produktes mit einem Gehalt an 0,03 bis 0,24 Äquivalenten $-SO_3H$ pro Mol Phthalocyanin; und
- b) Vermischen der wässrigen Paste von Phthalocyanin- $(SO_3H)_{1-2}$ mit der wässrigen Paste von Phthalocyanin im gewünschten Verhältnis.

Sodann wird eine wässrige saure Lösung des Polyaminderivats im gewünschten Verhältnis zur wässrigen Aufschlammung bei einem pH-Wert von 8 bis 9, welche das partiell sulfonierete Phthalocyanin enthält, zugegeben.

Der pH-Wert wird sodann auf 3,5 bis 5,5 eingestellt, wonach während 30 Minuten bis 2 Stunden bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis 100°C gerührt wird. Schließlich wird filtriert, und das erhaltene Produkt wird gewaschen und getrocknet.

Ein Alternativverfahren besteht in der getrennten Herstellung des Adduktes, d.h., in der Umsetzung des Polyaminderivates in der wässrigen Dispersion von Phthalocyanin-(SO₃H)₁₋₂, und in der anschließenden Zugabe des erhaltenen Schlammes zu der wässrigen Aufschlammung des unsulfonylierten Phthalocyanins.

Nachfolgende Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1

In einem 3 l Becherglas wurden 450 Teile einer wässrigen, zu 43 % Kupferphthalocyanin in β -Form enthaltenden Paste in 1500 Teilen heißen Wassers dispergiert, wonach 120 Teile einer zu 20 % Kupferphthalocyanin-monosulfonsäure enthaltenden Paste zugegeben wurden. Nachdem eine homogene Aufschlammung erhalten worden war, wurde auf einen pH-Wert von etwa 9 verdünnte NaOH, und sodann eine getrennt hergestellte Lösung von 10 Teilen eines Polyaminoamids mit einem Aminindex von 580 bis 620 (Handelsprodukt GMI 2000) in 60 Teilen 20 %iger Essigsäure zugegeben. Es wurde eine Stunde bei 70 bis 80°C

gerührt, wonach filtriert, mit etwa 1 l Wasser gewaschen und schließlich getrocknet wurde. Im Vergleich zum Kupferphthalocyanin in der β -Form ohne einen Zusatz zeigte das so erhaltene Pigment beträchtlich verbesserte Fließfähigkeit, Transparenz und einen beträchtlich verbesserten Glanz bei der Verwendung für Gummidruckfarben auf Basis von Nitrocellulose.

Beispiel 2

In einem 3 l Becherglas wurden 250 Teile einer wässrigen, 40 % Kupferphthalocyanin in der α -Form enthaltenden Paste und 250 Teile einer 40 % Kupfermonochlor-phthalocyanin enthaltenden Paste in 1500 Teilen heißen Wassers intensiv dispergiert, wonach 80 Teile einer wässrigen, 20 % Kupferphthalocyanin-monosulfonsäure enthaltenden Paste zugegeben wurden.

Nach Erhalt einer homogenen Aufschlämmung wurde auf einen pH-Wert von etwa 9 verdünnte Natronlauge zugegeben, wonach eine getrennt hergestellte Lösung von 10 Teilen des in Beispiel 1 verwendeten Polyaminoamids in 50 Teilen 20 %iger Essigsäure eingegossen wurden. Die Weiterverarbeitung erfolgte wie in Beispiel 1.

Das erhaltene Produkt zeigte einen rötlichen Türkisfarbton, während in Beispiel 1 ein grünlicher Türkisfarbton erhalten worden war. Im Vergleich mit einem gleichen Phthalocyanin-gemisch, welches jedoch nicht den speziellen Zusatz enthielt, wies das so erhaltene Produkt eine verbesserte Fließfähigkeit, Transparenz und einen verbesserten Glanz bei Anwendungen für Gummidruckfarben auf Nitrocellulosebasis auf.

Beispiel 3

In einem 3 l Becherglas wurden 450 Teile einer wässrigen, 43 % Kupferphthalocyanin in der β -Form enthaltenden Paste in 1500 Teilen heißen Wassers intensiv dispergiert, wonach 120 Teile einer wässrigen, 20 % Kupferphthalocyanin-monosulfonsäure enthaltenden Paste zugegeben wurden.

Nach Erhalt einer homogenen Aufschlammung wurde eine getrennt hergestellte Lösung von 10 Teilen des Acetats eines Polyamins der Formel $H_2N(CH_2)_3NHC_{18}H_{37}$ (Acetat des Handelsproduktes "Duomeen T") in 50 Teilen 70 %iger Essigsäure zugegeben.

Es wurde 1 Stunde bei 70 bis 80°C gerührt, wonach filtriert, mit etwa 1 l Wasser gewaschen und sodann getrocknet wurde.

Im Vergleich zu dem Kupferphthalocyanin in der β -Form ohne jeden Zusatz zeigte das so erhaltene Pigment beträchtliche Verbesserungen hinsichtlich der Fließfähigkeit, des Glanzes und der Transparenz bei der Anwendung für Gummidruckfarben auf Basis von Nitrocellulose.

Beispiel 4

In einem 3 l Becherglas wurden 450 Teile einer wässrigen, 43 % Kupferphthalocyanin in der β -Form enthaltenden Paste in 1500 Teilen heißen Wassers intensiv dispergiert.

zweiten

In einem 500 ml Becher wurden 50 Teile einer 20 % Kupferphthalocyanin-monosulfonsäure enthaltenden Paste in 200 Teilen heißen Wassers dispergiert, wonach der pH-Wert mit

- 8 -
- 10 -

2739775

verdünnter Natronlauge auf 9 eingestellt wurde. Sodann wurde eine getrennt hergestellte Lösung von 2,5 Teilen des in Beispiel 1 verwendeten Polyaminoamids in 15 Teilen 20 %iger Essigsäure zugegeben. Es wurde 1 Stunde gerührt, wobei die Temperatur auf 80°C gehalten wurde, wonach diese Dispersion in das erste Becherglas geschüttet wurde. Es wurde etwa 30 Minuten intensiv gerührt, wonach filtriert, mit etwa 1 l Wasser gewaschen und schließlich getrocknet wurde. Das erhaltene Produkt zeigte praktisch die gleichen Eigenschaften wie das in Beispiel 1 beschriebene.

Für: Aziende Colori Nazionali Affini -
ACNA S.p.A.
Mailand, Italien


Dr. H. Chr. Beil
Rechtsanwalt

809810/0959

91.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.